

DOCKET NO.: 220950US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Arno LANGE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/09745

INTERNATIONAL FILING DATE: October 5, 2000

FOR: METHOD FOR PRODUCING MANNICH ADDUCTS THAT CONTAIN  
POLYISOBUTYLENE PHENOL**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	199 48 114.8	06 October 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/09745. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 08 NOV 2000

WIPO

PCT

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

199 48 114.8

**Anmeldetag:**

6. Oktober 1999

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-  
haltiger Mannichaddukte

**IPC:**

C 08 F, C 10 M, C 10 L

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 25. September 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Dzierzon

Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte, die nach diesem Verfahren erhältlichen Mannichaddukte und die Verwendung der Mannichaddukte als Detergensadditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen.

Vergaser und Einlasssysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so dass das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger wird und damit die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden. Steigender Benzinverbrauch ist die Folge.

25

Es ist bekannt, dass zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z. B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg.

30 J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Eine überragende Rolle für derartige Kraftstoffadditive spielen aminoalkylierte Polyalkylenhydroxyaromaten, wie sie in der Regel durch Mannich-Reaktion von Aminen und Aldehyden mit Polyalkylen-substituierten Hydroxyaromaten zugänglich sind. Diese sogenannten Mannichaddukte fallen in der Regel als komplexe Gemische mehrerer aminhaltiger Addukte mit unterschiedlicher Reinigungsaktivität und aminfreier, in der Regel weniger reinigungsaktiver Addukte an.

Solche Mannichaddukte zeigen im Allgemeinen eine gute Reinigungswirkung, sind jedoch mit einer Reihe von Nachteilen behaftet.

45 NAE 414/99 Ab/3010 06.10.1999

eignete Reaktionstemperatur gebracht und anschließend mit dem Alkylierungskatalysator versetzt werden.

Geeignete Lösungsmittel für die Durchführung dieser Reaktion sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Pentan, Hexan und Heptan, insbesondere Hexan, Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Petroleumbenzine mit Siedebereichen zwischen 35 und 100 °C, Dialkylether, insbesondere Diethylether und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan sowie Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel.

Die Reaktion wird vorzugsweise durch die Zugabe des Katalysators oder eines der beiden Reaktanden, Phenol oder Polyisobuten, eingeleitet. Die Zugabe der die Reaktion einleitenden Komponente erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von 5 bis 300 Minuten, bevorzugt 10 bis 200 und insbesondere 15 bis 180 Minuten, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches vorteilhaft die oben angegebenen Temperaturbereiche nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch vorzugsweise 30 Minuten bis 24 Stunden, insbesondere 60 Minuten bis 16 Stunden, bei einer Temperatur unterhalb von 30 °C nachreagieren. Dabei werden die Reaktionsbedingungen vorzugsweise so gewählt, dass wenigstens 85 %, insbesondere wenigstens 90 % und besonders bevorzugt wenigstens 95 % des Polyisobutenphenols entstehen. Die so erhaltenen Polyisobuten-substituierten Phenole bestehen vorzugsweise zu mehr als 85 %, insbesondere mehr als 90 % und besonders bevorzugt zu mehr als 95 % aus Isomeren, deren Polyisobutenrest para-ständig zur Hydroxygruppe des Phenols ist.

Das unter a) erhaltene Reaktionsprodukt wird unter b) mit einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und/oder einem Polymer des Formaldehyds (b1) und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder wenigstens eine sekundäre Aminofunktion aufweist (b2), umgesetzt. Diese Reaktion wird in der Regel als Mannich- oder Mannich-analoge Reaktion bezeichnet. Aldehyd steht hier synonym für Formaldehyd freisetzende Verbindung bzw. Formaldehyd.

Geeignete Aldehyde sind insbesondere Formaldehyd, Formalinlösungen, Formaldehydoligomere, z. B. Trioxan, oder Polymere des Formaldehyds, wie Paraformaldehyd. Bevorzugt wird Paraformaldehyd eingesetzt. Formalinlösung ist besonders leicht zu handhaben. Selbstverständlich kann man auch gasförmiges Formaldehyd einsetzen.



tanden in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 50 °C zusammen-  
gegeben werden, gegebenenfalls 10 bis 300 Minuten in diesem Tem-  
peraturbereich vermischt werden, und anschließend innerhalb von  
5 bis 180 Minuten, bevorzugt 10 bis 120 Minuten, auf die zur de-  
5 stillativen Entfernung des Reaktionswassers nötige Temperatur ge-  
bracht werden.

Die Gesamtreaktionszeit für die Umsetzung der Polyisobutenphenole  
zu den Mannichaddukten liegt im Allgemeinen zwischen 10 Minuten  
10 und 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Minuten und 16 Stunden  
und besonders bevorzugt zwischen 60 Minuten und 8 Stunden.

Bei der unter b) durchgeführten Mannich-Reaktion setzt man in der  
Regel 0,5 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Mol und insbeson-  
15 dere 0,8 bis 1,5 Mol Aldehyd (b1), sowie 0,5 bis 3,0 Mol, vor-  
zugsweise 0,5 bis 2,0 Mol und insbesondere 0,8 bis 1,5 Mol Amin  
(b2), bezogen auf 1 Mol Polyisobutenphenol aus a) ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-  
20 fahrens werden die Reaktanden Aldehyd, Amin und Polyisobutenphe-  
nol in einem etwa äquimolaren Verhältnis, einem Verhältnis von  
etwa 2:2:1 oder, insbesondere wenn es sich bei dem Amin um ein  
primäres Amin handelt, im Verhältnis von etwa 2:1:1 eingesetzt.  
Damit lässt sich in der Regel ein weitgehend einheitliches Pro-  
25 duktbild mit einem hohen Anteil an aminhaltigen Verbindungen er-  
reichen. Dabei führt ein etwa äquimolares Verhältnis der Reaktan-  
den zur bevorzugten Bildung von mono-aminomethylierten Verbindun-  
gen, ein Verhältnis der Reaktanden von etwa 2:2:1 zur bevorzugten  
Bildung von bisaminomethylierten Verbindungen und ein Verhältnis  
30 der Reaktanden von etwa 2:1:1 zur bevorzugten Bildung von mono-  
aminomethylierten Verbindungen mit Benzoxazin-Struktur, bei-  
spielsweise der Formel Ib.

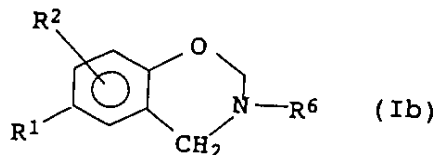
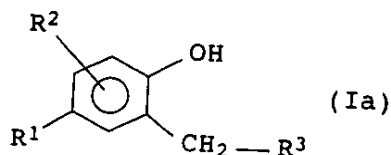
Die unter b) beschriebene Umsetzung kann beispielsweise so durch-  
35 geführt werden, dass Polyisobutenphenol, Amin und Aldehyd zusam-  
mengegeben und das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Reaktions-  
temperatur, vorzugsweise in den vorstehend genannten Temperatur-  
bereichen, gebracht wird. Die unter b) beschriebene Umsetzung  
kann auch so durchgeführt werden, dass das Polyisobutenphenol und  
40 gegebenenfalls ein Lösungsmittel zuerst mit dem Aldehyd versetzt  
und gegebenenfalls auf die Reaktionstemperatur erwärmt wird und  
anschließend wenigstens ein Amin zugegeben wird. Die Zugabe des  
Amins kann in einer Portion oder über einen Zeitraum vom 5 bis  
300 Minuten, vorzugsweise 10 bis 150 Minuten durch mehrmaliges  
45 portionsweises Zugeben oder kontinuierliches Zugeben erfolgen.  
Die unter b) beschriebene Umsetzung kann auch so durchgeführt  
werden, dass zuerst Polyisobutenphenol und gegebenenfalls Lö-



12

In der Regel erhält man nach den erfindungsgemäßen Verfahren ein Adduktgemisch, das mindestens 40 Mol-%, häufig mindestens 50 Mol-% und besonders bevorzugt mindestens 60 Mol-%, Verbindungen der Formel Ia und /oder Ib umfasst,

5



10

worin

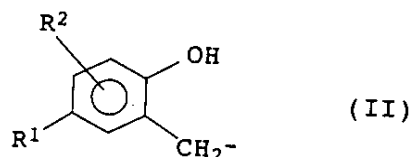
R<sup>1</sup> für einen terminal gebundenen Polyisobutenrest,

R<sup>2</sup> für H, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkoxy, Hydroxy, einen Polyalkylenrest oder CH<sub>2</sub>NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die unten angegebenen Bedeutungen aufweist, und

15

R<sup>3</sup> für NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl- und C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert sein können, und Phenolresten der Formel II,

20



25

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie oben definiert sind; mit der Maßgabe, dass R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig für H oder Phenolreste der Formel II stehen; oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O, aufweist und mit einem, zwei oder drei C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkylresten substituiert sein kann; und R<sup>6</sup> für einen von H verschiedenen Rest R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> steht.

30

35 Die Verbindungen der Formel Ib (Dihydrobenzoxazine) können in Gegenwart von Formaldehydquellen oder Formaldehydäquivalente aus Verbindungen der Formel Ia gebildet werden, in denen R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für H steht.

40 Bevorzugte Bedeutungen der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> leiten sich von den vorstehend beschriebenen Polyisobutenen, Phenolen, Formaldehydquellen bzw. Formaldehydäquivalenten und Aminen ab.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Mannichaddukten der Formel 45 Ia und/oder Ib um monomolekulare Polyisobutenphenol-Amine, die nur eine Polyisobutenphenol-Einheit pro Molekül aufweisen. Oligomere Polyisobutenphenolamine mit zwei, drei oder mehrerer Poly-



steht, worin  $R^4$  und  $R^5$  für von Phenolresten der Formel II verschiedene Reste stehen und  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig für H stehen) und/oder 3,4-Dihydro-1,3-2H-Benzoxazins (z. B. Verbindungen der Formel Ib, worin  $R^2$  für H und  $R^6$  für von H verschiedene Reste  $R^4$  oder  $R^5$  steht). Diese werden als Mono-Mannichaddukte bezeichnet.

Die oben beschriebenen Mannichadduktgemische, insbesondere ihre stickstoffhaltigen Bestandteile, können durch Säulenchromatographie an stationären Phasen fraktioniert werden. Die Fraktionierung kann mittels einstufiger oder mehrstufiger Eluation erfolgen. Geeignete Eluenten sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Wasser und Gemische davon, denen gegebenenfalls Basen, z. B. Amine oder Alkalien, zugesetzt werden können. Die Fraktionierung kann Vorteilhaft durch mehrstufiges Eluieren, vorzugsweise mit wenigstens einem Kohlenwasserstoff und anschließend wenigstens einem basischen Alkohol-Wasser-Gemisch erfolgen.

Als stationäre Phasen kommen insbesondere Oxide, wie sie in der Säulenchromatographie üblich sind, in Frage. Bevorzugt werden saure Oxide, wie saures Aluminiumoxid und besonders bevorzugt saures Kieselgel. Vorzugsweise wird als basisches Alkohol-Wasser-Gemisch ein Gemisch aus

- 25 a) 75 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 85 bis 98 Gew.-% und besonders bevorzugt 90 bis 97 Gew.-%, wenigstens eines  $C_2$ - $C_4$ -Alkohols, insbesondere Ethanol und/oder Isopropanol, besonders bevorzugt Isopropanol,  
b) 0,4 bis 24,4 Gew.-% Wasser und  
30 c) 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, wenigstens eines bei Raumtemperatur flüchtigen Amins eingesetzt wird.

Geeignete, bei Raumtemperatur flüchtige Amine sind beispielsweise Ammoniak, Mono- $C_1$ - $C_8$ -alkylamine, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamine und Tri- $C_1$ - $C_4$ -alkylamine, insbesondere Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, N-Propylamin, Isopropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Di-sec.-butylamin, Di-tert.-butylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und Triisopropylamin. Besonders bevorzugt ist Ammoniak.

In der Regel wird die Fraktionierung durch Säulenchromatographie so durchgeführt, dass das Adduktgemisch auf eine mit einer stationären Phase gefüllte und gegebenenfalls konditionierte Säule gegeben wird. Gegebenenfalls kann anschließend in einem ersten Schritt die Säule mit dem aufgegebenen Adduktgemisch mit einem unpolaren Lösungsmittel, z. B. aliphatischen oder aromatischen



- Einhaltung einer geeigneten Stöchiometrie; z. B. ein Verhältnis von Aldehyd:Amin:Polyisobutenphenol von etwa 1:1:1 oder etwa 1:2:1 (zur Herstellung von Mono-Mannichaddukten) oder 2:2:1 (zur Herstellung von Bis-Mannichaddukten) oder 2:1:1 (führt beim Einsatz von primären Aminen zur Bildung von Oxazininen) oder 2:1:2, wobei im letzten Fall vorzugsweise ein primäres Amin eingesetzt wird (führt zur Herstellung von Bisarylmonoaminen),
  - Abtrennung der nicht aminhaltigen Addukte aus dem Gemisch durch säulenchromatographische Fraktionierung,
  - Fraktionierung der aminhaltigen Addukte des Gemisches durch Säulenchromatographie, vorzugsweise an sauren stationären Phasen durch Eluation mit basischen Alkohol-Wasser-Gemischen.
- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Mannichaddukt, erhältlich nach einem Verfahren wie vorstehend beschrieben.
- Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mannichaddukt, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel Ia und
- 20 /oder Ib.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung wenigstens eines oben definierten Mannichadduktes als Detergensadditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, gegebenenfalls
- 25 in Kombination mit weiteren üblichen Kraft- und Schmierstoffadditiven.
- Als Beispiele für solche zusätzlichen Komponenten sind weitere Additive mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhem-
- 30 mender Wirkung zu nennen, wobei diese mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung, ausgewählt aus
- 35 (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- (b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen,
- 40
- (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 45

- (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
- (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
- (f) Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbatgruppen terminiert sind,
- (g) Carbonsäureestergruppen,
- (h) aus Bernsteinsdureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen und
- (i) durch herkömmliche Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen

aufweisen.

Als Beispiele für obige Additivkomponenten mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung seien zu nennen:

Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d. h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen - meist in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position) oder konventionellem (d. h. mit überwiegend mittenständige Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit  $M_N = 300$  bis 5 000. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybutenen oder Polyisobuten aus, die überwiegend endständige Doppelbindungen (meist in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens ein-

gesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind  
5 die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $P = 5$  bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 97/03946 beschrieben sind.

10 Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

15 Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades  $P = 5$  bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden  
20 und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 96/03367 und WO-A 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z. B.  $\alpha, \beta$ -Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z. B.  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -hydroxypolyisobutan) dar.

25 Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit  $M_N = 300$   
30 bis 5 000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A 476 485 beschrieben sind.

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von  
35  $C_2$ - $C_{40}$ -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 be-  
40 kannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

45

- Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A 639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventil-  
5 sitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.
- 10 Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkanolen, C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkandiolen, Mono- oder Di-C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkylaminen, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylcyclohexanolen oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propy-  
15 lenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im  
20 Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Iso-tridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutanolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.
- 25 Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm<sup>2</sup> bei 100 °C, wie sie insbesondere in  
30 DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate,  
35 Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.
- Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy-  
40 und/oder Amino- und/oder Amidogruppen enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit M<sub>N</sub> = 300 bis 5 000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das  
45 chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylen-diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylen-

pentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben.

Durch Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel (bei Bereitstellung von Additivpaketen) kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Solvent Naptha, in Betracht.

Weitere übliche Additivkomponenten, die mit den erfindungsgemäßen Additiven kombiniert werden können, sind beispielsweise Korrosionsinhibitoren, wie z. B. auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten, Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten davon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

Als weitere übliche Komponenten können auch Trägeröle genannt werden. Hier sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 500 bis 2000", synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit  $M_N = 400$  bis 1 800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen sowie synthetische Trägeröle auf Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole zu nennen. Ebenfalls geeignet als weitere Additive sind Polyalkenalkohol-Polyetheramine, wie beispielsweise in der DE-199 16 512.2 beschrieben.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Additivkonzentrate, insbesondere Kraftstoffadditiv-Konzentrate und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, besonders bevorzugt Kraftstoffadditiv-Konzentrate, enthaltend, neben üblichen Additivkomponenten obiger  
5 Definition, wenigstens ein erfindungsgemäßes Mannichaddukt in Anteilen von 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Kraftstoff-  
10 zusammensetzungen, vor allem Ottokraftstoffzusammensetzungen, welche die erfindungsgemäßen Mannichaddukte, insbesondere Mannichaddukte der Formel I, in wirksamen Mengen enthalten. Unter wirksamen Mengen sind in der Regel bei Kraftstoffzusammensetzungen 10 bis 5 000 Gew.-ppm und insbesondere 50 bis 2 000 Gew.-ppm,  
15 bezogen auf die Gesamtmenge der Kraftstoffzusammensetzung, zu verstehen.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere Schmierstoffzusammensetzungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Schmierstoffzusammensetzung, der erfindungsgemäßen Mannichaddukte, insbesondere Mannichaddukte der Formel Ia und /oder Ib, enthalten.

25 Die erfindungsgemäßen Polyisobutenphenol-haltigen Mannichaddukte, insbesondere Polyisobutenphenol-haltige Mannichaddukte der Formel I, zeigen, wie im folgenden experimentellen Teil weiter veranschaulicht, eine ausgezeichnete Wirkung als ventilreinigende und ventilreinhaltende Ottokraftstoffdetergenzien. Daneben weisen sie  
30 die eingangs geschilderten Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Polyalkylenphenol-Mannichaddukt-Gemischen nicht auf. Sie zeigen darüber hinaus ein sehr günstiges Viskositätsverhalten, insbesondere in der Kälte, das Formulierungs- und Anwendungsproblemen, wie z. B. Ventilstecken, vorbeugt.

35

#### Beispiele

##### I. Herstellung der Polyisobutenphenole

##### 40 Ia. Alkylierung mit einem Polyisobuten mit $M_N = 550$

In einem 4 l-Vierhalskolben wurden 404,3 g Phenol in einer Stickstoffatmosphäre bei 40 bis 45 °C aufgeschmolzen. Man tropfte 191 g  $\text{BF}_3$ -Diethyletheraddukt zu und kühlte auf 10 °C. 1 100 g Polyisobuten mit  $M_N = 550$  und einem Dimethylvinylidenanteil von 85 %, gelöst in 1 000 ml Hexan, wurden innerhalb von 150 Minuten bei  
45 5 bis 10 °C zugetropft. Innerhalb von 4 Stunden ließ man auf Raum-

temperatur erwärmen und rührte über Nacht nach. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 200 ml 25 %iger Ammoniaklösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und danach 8 mal mit 500 ml Wasser gewaschen, über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel sowie geringe Phenolmengen im Vakuum entfernt: 1 236 g Öl (Polyisobutenphenol).

NMR: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 10 78H).

Das entspricht einem  $M_N$  des Alkylrests von 550. Im Signalbereich von 7,1-6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die auf 5 bis 10 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol hinweisen.

15

I b. Alkylierung mit einem Polyisobuten mit  $M_N = 750$

In einem 2 l-Vierhalskolben wurden 119 g Phenol unter Stickstoff bei 40 bis 45 °C aufgeschmolzen. Man tropfte 44,1 g  $\text{BF}_3$ -Di-ethyl-theraddukt zu und kühlte auf 20 bis 25 °C. 465 g Polyisobuten mit  $M_N = 750$  und einem Dimethylvinylidenanteil von 85 %, gelöst in 1 500 ml Hexan, wurden innerhalb von 3 Stunden bei 20 bis 25 °C zugetropft. Man rührte über Nacht nach. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 500 ml 25 %iger Ammoniaklösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und anschließend 8 mal mit 500 ml Wasser gewaschen, über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 481 g Öl (Polyisobutenphenol).

NMR: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, breit 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 105H).

Dies entspricht einem  $M_N$  des Alkylrests von 740.

35 II. Umsetzung der Polyisobutenphenole zu Mannichaddukten

IIa.

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 319 g PIB-Phenol aus Beispiel Ia in 140 ml Toluol vorgelegt. Man setzte 16,5 g Paraformaldehyd zu und heizte rasch auf 110 °C. Danach wurden 56,1 g 3-(Dimethylamino)-n-propylamin zugegeben und 6 Stunden Wasser ausgekreist (destillativ entfernt). Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 356 g Öl. Das Öl wurde 2 mal mit ca. 0,5 l heißem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet: 263 g Öl (Mannichaddukt).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (siehe Tabelle 2) sprechen dafür, dass als Hauptprodukt N-(2-Hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)-N-(3-dimethylaminopropyl)amin (Mono-Mannichaddukt) entstanden ist. Zusätzliche Signale bei 3,7 und 3,5 ppm sowie die Integration der Dimethylaminopropylprotonen weisen auf einen geringen Gehalt an N,N-Bis(2-Hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)-N-(3-dimethylaminopropyl)amin sowie an N,N-Bis(2-Hydroxy-5-polyisobutenylphenyl)methan hin. Insgesamt entspricht das Verhältnis Aromaten-/Isobutenylprotonen einem  $M_n$  des Alkylrestes von 650.

10

IIb.

In einem 0,5-l Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 233 g Polyisobutenphenol aus Beispiel Ib in 120 ml Toluol vorgelegt.

15 Man setzte bei 50 °C 29 g 3-(Dimethylamino)-n-propylamin zu und tropfte 23,4 g Formaldehydlösung (37 %ig) zu und heizte auf 110 °C. Danach wurden 3 h Wasser ausgekreist (destillativ entfernt). Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 254 g Öl (Mannichaddukt).

20

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

IIc.

25

In einem 1 l-Vierhalskolben wurden 260 g Polyisobutenphenol aus Beispiel Ia vorgelegt. Man tropfte 12,6 g Paraformaldehyd und 74,8 g Di[3-(Dimethylamino)-n-propyl]amin in 100 ml Isopropanol zu, wobei die Temperatur auf 38 °C anstieg. Man rührte 1 Stunde nach und erhitze 2 Stunden unter Rückfluss. Die Lösung wurde  
30 filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 332 g Öl (Mannichaddukt).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Tabelle 2) entspricht einem  $M_n$  des Al-  
35 kylrests von 546.

IIId.

In einem 0,5-l Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 320 g  
40 Polyisobutenphenol aus Beispiel Ia und 24 g Diethylamin in 140 ml

drei Portionen zu und heizte auf Rückfluss. Anschließend wurde 3 h lang Wasser ausgekreist (destillativ entfernt). Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 355 g  
45 Öl (Mannichaddukt).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Tabelle 2) entspricht einem  $M_N$  des Alkylrestes von 545.

In der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 1) sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mannichaddukte und einige wichtige Angaben zusammengefasst. Die Mannichaddukte IIe bis IIm wurden in Analogie zu einem der für IIa, IIb oder IIc beschriebenen Verfahren hergestellt.

10 Tabelle 1:

	Mannich- addukt	Herstellung analog zu	Mn <sup>1)</sup> Alkyl- rest	Amin	Ansatz- größe PIB- Phenol <sup>2)</sup> [Mol]	Aus- beute g
15						
	IIa	-	550	DMAPA <sup>3)</sup>	0,5	263
	IIb	-	750	DMAPA <sup>3)</sup>	0,27	254
	IIc	-	550	DDMAPA <sup>4)</sup>	0,4	332
	IId	-	550	DEA <sup>5)</sup>	0,5	355
20	IIe	IIb	550	DMAPA <sup>3)</sup>	0,5	359
	IIf	IIb	550	Morpholin	0,5	352
	IIg	IIb	550	MOEA <sup>6)</sup>	0,5	318
	IIh	IIb	550	MOPA <sup>7)</sup>	0,5	360
	IIj	IIb	550	MPIP <sup>8)</sup>	0,5	367
25	IIk	IIa	550	EDA <sup>9)</sup>	0,5	331
	IIm	IIb	750	Morpholin	0,29	272

1) Zahlenmittleres Molekulargewicht des zur Herstellung des Polyisobutensphenols eingesetzten Polyisobutens

2) PIB-Phenol steht für Polyisobutenphenol

30 3) 3-(Dimethylamino)-n-propylamin

4) Di[3-(Dimethylamino)-n-propyl]amin

5) Diethylamin

6) 2-Methoxyethylamin

7) 3-Methoxy-n-propylamin

35 8) N-Methylpiperazin

9) Ethylendiamin

40

45

**Tabelle 2:**

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Mannichaddukte IIa bis IIm (jeder Eintrag umfasst die Signallage in ppm/das Aufspaltungsintegral [Anzahl der H-Atome], siehe Legende)

IIa: 7,1/DF/1 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,9-3,5/SS/2,2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/SS/93; 2,7/T/1,2; 2,3/T/1,2;  
2,2/S/3, 1,7/M/1,2.

IIb: 7,0-7,2/S/1; 7-6,8/SFs/1; 6,5-6,6/Ds/1; 3,9-3,5/Ss/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/107; 2,7/T/1,2;  
2,3/T/1, 2,2/S/3,6

IIC: 7,1/DF/1  
1,7/M/4  
6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/71; 2,7/T/3,9; 2,3/T/3,9; 2,2/S/11;

IIId: 7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/77; 2,6/Q/3,9; 1,1/T/6 (?)

IIe: 7,0-7,2/  
2,3/T/1,  
2,2/S/3,8; 1,7/M/1,3  
s/1; 7-6,8/SFs/1; 6,5-6,6/Ds/1; 3,9-3,5/Ss/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/73; 2,7/T/1,3;

IIIf: 7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/Ss/2; 1,5-0,5/Ss/76; 3,7/M/4; 2,5/M/4

IIg: 6,9-7,2/Ss/1; 6,8-7/SFs/1; 6,5-6,7/Ds/1; 3,9-3,7/Ss/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/80; 3,5/Ts/2;  
3,3-2,4/S/3; 2,6-2,8/Ts/2

IIh: 7,1/DF/1; 8,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,9-3,6/Ss/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/75; 3,4/T/2; 3,2-2,3/Ss/3;  
2,5-2,7/T/2; 2,9/M/2

IIj: 7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/77; 2,5/M/8; 2,2/S/3  
 IIk: 7,1/DFs/1; 6,9/SFs/1; 6,6/Ds/1; 3,9-3,6/Ss/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/78; 2,6-2,9/M/4  
 IIm: 7,2/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,75/S/2; 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/100; 3,7/M/4; 2,5/M/4

D = Dublett  
 DF = Dublett, Feinaufspaltung  
 S = Singulett  
 SF = Singulett, Feinaufspaltung  
 T = Triplet  
 Q = Quartett  
 M = Multipllett  
 Index s = mehrere Signale gleicher Art

## III. Säulenchromatographische Fraktionierung der Mannichaddukte

Das Öl aus Beispiel IIb wurde an einer Silicagel-Säule (Länge: 5 100 cm, Durchmesser: 5 cm) aufgetrennt. Mit Toluol wird zunächst nicht umgesetztes Polyisobutenphenol eluiert, anschließend kann gegebenenfalls gebildetes 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dipolyisobutenyl-diphenylmethan eluiert werden. Aminhaltige Derivate wurden mit Isopropanol/25 %iger wässriger Ammoniaklösung (95/5, v/v) 10 eluiert.

NMR:

- 15 a) 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dipolyisobutenyl-diphenylmethan

NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 2H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 3,5 ppm (Singulett, 2H), 1,75 ppm (Singulett, 4H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 156H)

20

- b) N-3-(Dimethylaminopropyl)-N-(2-hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)amin

25 NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 1H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 1H), 6,7 ppm (Dublett, 1H), 3,5 ppm (Singulett, 2H), 2,5 ppm (Triplett, 2 H), 2,2 ppm (Triplett, 2 H), 2,1 ppm (Singulett, 6 H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,7 ppm (Multiplett, 4 H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 75H)

- 30 c) N-3-(Dimethylaminopropyl)-N,N-bis(2-hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)amin

35 NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 2H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 3,75 ppm (Singulett, 4H), 2,5 ppm (Triplett, 2 H), 2,2 ppm (Triplett, 2 H), 2,1 ppm (Singulett, 6 H), 1,75 ppm (Singulett, 4H), 1,7 ppm (Multiplett, 4 H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 78H)

## IV. Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften

In einem Opel Kadett-Motor wurde die Einlassventilsauberkeit gemäß CEC-Methode F-05-A-93 getestet. Hierfür wurde ein marktüblicher Eurosuper-Grundkraftstoff gemäß EN 228 eingesetzt, welchem entweder kein Kraftstoffadditiv (Vergleichsbeispiel 1) oder nicht 45 erfindungsgemäße Kraftstoffadditive auf Basis von Mannichaddukten

28

(Vergleichsbeispiel 2 und 3) oder ein erfindungsgemäßes Polyisobutenphenol-haltiges Mannichaddukt zugesetzt wurde (Beispiel 1).

Das nicht erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv aus Vergleichsbeispiel 2 wurde gemäß Vergleichsbeispiel 2 der EP-A-0 831 141 hergestellt.

Das erfindungsgemäße Polyisobutenphenol-haltige Mannichaddukt wurde gemäß Ia und IIa hergestellt.

10

Die wichtigsten Parameter, die Dosierung und die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

15

3010/cb/sg

20

25

30

35

40

45

Tabelle 3

	Mittelwert <sup>2)</sup>	Amin	Dosierung [mg/kg]	Ventilablagerungen [mg/Ventil]				Mittelwert <sup>2)</sup>
				1	2	3	4	
VB1	-	-	-	450	188	316	366	330
VB2	000	EDA <sup>3)</sup>	400	9	127	7	193	84
B1	550	DMA <sup>4)</sup>	400	0	1	0	0	0,25

1) Zahlenmittler des Molekulargewicht des Polyisobutenylrestes

2) Mittelwert der Ablagerungen aus den vier Ventilen

3) Ethylendiamin

4) 3-(Dimethylamino)-n-propylamin

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte durch

a) Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von weniger als 1 000 und einer Polydispersität von kleiner 3,0 bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50 °C in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators;

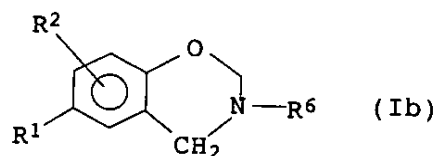
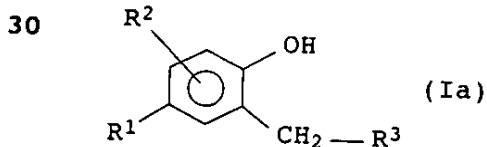
b) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit

b1) einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und einem Polymer des Formaldehyds und

b2) wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder wenigstens eine sekundäre Aminofunktion aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Amin 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amin, Dimethylamin, Diethylamin oder Morpholin eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei man ein Adduktgemisch wenigstens zweifach alkylierter Phenole erhält, das mindestens 40 Mol-% Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib umfasst,



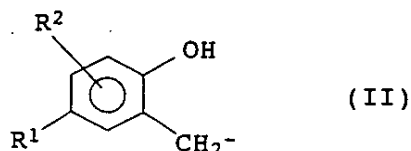
35  
worin

R<sup>1</sup> für einen terminal gebundenen Polyisobutenrest,  
R<sup>2</sup> für H, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkoxy, Hydroxy,  
einen Polyalkylenrest oder CH<sub>2</sub>NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>  
die unten angegebenen Bedeutungen aufweist, und

45  
NAE 414/99 Ab/3010 06.10.1999

2

$R^3$  für  $NR^4R^5$  steht, worin  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H,  $C_1$  bis  $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_3$  bis  $C_8$ -Cycloalkyl- und  $C_1$  bis  $C_{20}$ -Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert sein können, und Phenolresten der Formel II,



worin  $R^1$  und  $R^2$  wie oben definiert sind; mit der Maßgabe, dass  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig für H oder Phenolreste der Formel II stehen; oder  $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O, aufweist und mit einem, zwei oder drei  $C_1$  bis  $C_6$ -Alkylresten substituiert sein kann; und

$R^6$  für einen von H verschiedenen Rest  $R^4$  oder  $R^5$  steht.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man ein Addukt mit einer Polydispersität im Bereich von 1,1 bis 3,5 erhält.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei  $R^1$  in zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 850 aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei man das Reaktionsgemisch aus b) durch Säulenchromatographie an einer sauren stationären Phase durch mehrstufiges Eluieren mit

- wenigstens einem Kohlenwasserstoff und anschließend
- wenigstens einem basischen Alkohol-Wasser-Gemisch

fraktioniert.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei als basisches Alkohol-Was-

- a) 75 bis 99,5 Gew.-% wenigstens eines  $C_2$  bis  $C_4$ -Alkohols,
- b) 0,4 bis 24,4 Gew.-% Wasser und
- c) 0,1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines bei Raumtemperatur flüchtigen Amins eingesetzt wird.

3

8. Mannichaddukt, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Mannichaddukt, umfassend wenigstens eine Verbindung der Formel Ia und/oder Ib.
10. Verwendung eines Mannichadduktes nach Anspruch 8 oder 9, als Detergensadditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen.
- 10 11. Additiv-Konzentrat, enthaltend neben üblichen Additivkomponenten wenigstens ein Mannichaddukt gemäß Anspruch 8 oder 9 in Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%.
12. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs sowie eine detergensaktive Menge wenigstens eines Addukts nach Anspruch 8 oder 9.
13. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen, halbfesten oder festen Schmierstoffs sowie eine detergensaktive Menge wenigstens eines Addukts nach Anspruch 8 oder 9.

25 3010/sg

30

35

40

45

## Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte durch

- a) Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von weniger als 1 000 und einer Polydispersität von kleiner 3,0, bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50 °C in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators;
- b) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit
- b1) einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und einem Polymer des Formaldehyds und
- b2) wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder eine sekundäre Aminofunktion aufweist,
- die nach diesem Verfahren erhältlichen Mannichaddukte, die Verwendung der Mannichaddukte als Detergensadditive in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, sowie Additiv-Konzentrate, Kraftstoffzusammensetzungen und Schmierstoffzusammensetzungen, die diese Mannichaddukte enthalten.